

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-153809
 (43)Date of publication of application : 03.06.1994

(51)Int.CI. A23K 1/00

(21)Application number : 05-168239 (71)Applicant : SWEENEY CHARLES T
 (22)Date of filing : 07.07.1993 (72)Inventor : SWEENEY CHARLES T

(30)Priority

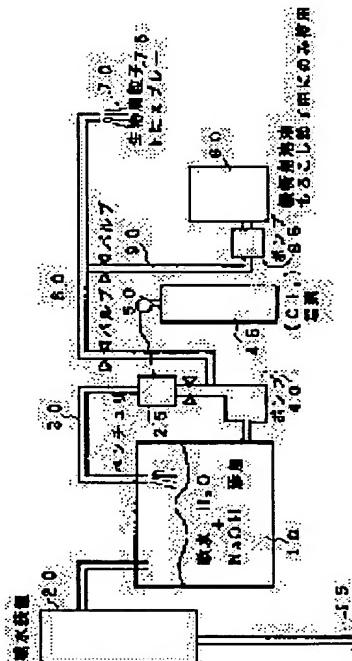
Priority number : 92 909726 Priority date : 07.07.1992 Priority country : US

(54) IMPROVEMENT OF DIGESTIBILITY OF LIVESTOCK FEED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the novel enhanced improvement which comprises converting crop residues and cereal grains into a feed material having a form remarkably easy-edible and easy-digestible by a ruminant through treatment of the crop residues and cereal grains with a chlorite solution having a high pH.

CONSTITUTION: This improvement is intended for increasing the digestion rate of crop residues and feed fine cereal grains, both of which are used for livestock. In this improvement, the crop residues and feed fine grains are treated with a chlorite solution having a pH of ≥ 9 , wherein the chlorite solution is buffered at a pH of 6.5 to 7 when corn is used. The treated fine grain feed has a digestion rate improved by about 50% and is appropriately used for a ruminant on account of its nontoxicity.



Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-153809

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

(51)Int.Cl.⁵

A 23 K 1/00

識別記号

103

府内整理番号

9123-2B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9(全12頁)

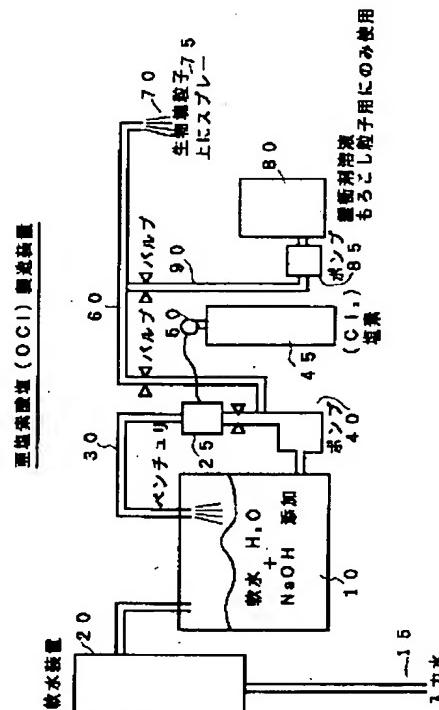
(21)出願番号	特願平5-168239	(71)出願人	593130278 チャールズ・チモシー・スウィーニ アメリカ合衆国78028テキサス州カービル、 ボックス 574-523 エイチ シー 5
(22)出願日	平成5年(1993)7月7日	(72)発明者	チャールズ・チモシー・スウィーニ アメリカ合衆国78028テキサス州カービル、 ボックス 574-523 エイチ シー 5
(31)優先権主張番号	909726	(74)代理人	弁理士 清水 敬一 (外1名)
(32)優先日	1992年7月7日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 家畜飼料物質の消化性改善法

(57)【要約】

【目的】 高いpHでクローライト溶液を用いて反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に収穫残滓と穀物粒子を変換する新規で改良された家畜飼料物質の消化性改善法を提供する。

【構成】 家畜用の作物残滓と飼料細粒体の消化率を増加する改善方法が記載され、この方法では作物残滓と飼料細粒体は、pH 9又はこれ以上の亜塩素酸塩水溶液で処理され、但しもろこしの場合にはこの溶液はpHが6.5~7に緩衝される。処理された細粒体は、消化率が約50%改善され無毒な点で反芻動物に好適な飼料になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 約0.02～0.03規定の亜塩素酸塩濃度と約8.5以上のpHを有する亜塩素酸塩水溶液を作る過程と、

穀物及び纖維性廃物から得られる家畜飼料物質の5～15重量%の亜塩素酸塩水溶液により非常に消化し易い状態に転換するのに充分な時間で家畜飼料物質を処理する過程と、を含むことを特徴とする家畜飼料物質の消化性改善法。

【請求項2】 家畜飼料物質はとうもろこしである「請求項1」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項3】 家畜飼料物質は纖維性廃物である「請求項1」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項4】 家畜飼料物質を室温の亜塩素酸塩水溶液で処理して非常に消化し易い状態に変換する「請求項1」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項5】 亜塩素酸塩水溶液に軟水を使用する「請求項1」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項6】 リン酸塩の添加で上記溶液を緩衝する「請求項1」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項7】 軟水と水酸化ナトリウムとの混合物に塩素ガスを導入して亜塩素酸塩水溶液を得る「請求項1」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項8】 亜塩素酸塩濃度約0.02～0.03規定と約8.5以上のpHを有する亜塩素酸塩水溶液を作成する過程、該溶液を処理直前に中性まで緩衝する過程と、次に反芻動物用もろこし穀物の5～15重量%の上記溶液で、非常に消化し易い状態までもろこし穀物を変換するのに充分な時間処理する過程とを含むことを特徴とする家畜飼料物質の消化性改善方法。

【請求項9】 上記溶液のpHを処理直前に6.5～7.2まで緩衝する「請求項8」に記載の家畜飼料物質の消化性改善方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は家畜飼料用穀物の消化性を改善する纖維性農業廃物の転換法、特に纖維性農業廃物を反芻動物が食べ易くかつ消化し易い形に変換する方法及び家畜飼料用穀物の消化性を改善する方法に関するもの。

【0002】

【従来の技術】作物の残滓、即ち纖維性廃物、例えば綿織機屑、藁、とうもろこしの茎と皮、木綿屑、落花生の殻、大鋸屑等はとうもろこし及びもろこし等の消化性のよい反芻動物の重要な飼料源になる。生産したとうもろこし、小麦、ミロ（商標）等454グラム（1ポンド）当たり約454グラム（1ポンド）の纖維性残滓が残る。これらの残滓の一小部分は動物飼料、例えば収穫後の牧場飼料として使用される。下記のように、消化される穀物でも消化に時間がかかり消化能率もよくない。

【0003】綿織機屑、藁、とうもろこしの茎及び皮、綿屑、落花生の殻、大鋸屑のような纖維性廃物は高度に木質化した纖維構造で反芻動物にとどても消化が困難である。例えば、綿織機屑は反芻動物によって約36～44%、麦藁は約35～40%しか消化されないが、紫馬肥やし等の糧食は55～60%、また穀物は80～90%消化される。

【0004】最近のイリノイ大学、ネブラスカ大学及びテキサス工業大学の研究によれば、纖維性廃物はアルカリ性過酸化水素による処理で分解して55～75%消化性のある纖維性廃物を作れることが判明した。この処理の利用法への問題は、輸送及び補給並びに必要な過酸化水素及び／又は水酸化ナトリウム等の薬品の余分の費用である。

【0005】纖維性廃物は、綿織機滓の場合には綿織機又は農場から容易に入手できるがこれらの物質は容積が大きく輸送に費用がかかる。従ってこれらの纖維性屑を化学処理施設まで輸送することは経済的ではない。現在、唯一の処理方法は農場でこれらの物質を処理して消費することである。しかし綿織機滓は中心位置で多量に捕集できるから綿織機滓の場合は中心位置の処理が可能である。

【0006】下記の文献は酸化剤の生産と、これを科学的に農業廃物の処理に使用する技術に関するものである。ノリス・シュレイブ（R. Norris Shreve）名義の“Chemical Process Industries”第3版、McGraw Hill, New York, N.Y. pp. 222-259(1967); Kirk Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”第3版、Vol x5, 58-611, Interscience Publishers, New York, N.Y. (1968); Wendell Latymer, “Oxidation Potential”, Prentice Hall, New York, N.Y. (1952), Michael Andon, “Oxygen” W.A. Benjamin, New York, N.Y. (1965); C.R. Wilke et al, “Enzymatic Hydrolysis of Cellulose, Theory and Application” pp. 41-61, Noyes Pata Corporation Park Ridge, New Jersey (1983)；及びDavid A. Tillman and Edwin C. Jonn, “Progress in Biomass Conversion” Volume 4, Academic Press, New York N.Y. (1983)。小数の例外を除いては、生物粗質物をリグニンに分解する科学的処理に関する従来の研究は、水酸化ナトリウム（NaOH）と過酸化水素（H₂O₂）溶液を利用する方向に向けられていた。

【0007】バス（F. J. Bas et al）名義のJ. Dairy Sci, 72:1227 “Influence of Protein Supplementation of Alkaline Hydrogen Peroxide-Treated Wheat Straw on Ruminal Microbial Fermentation”には、主としてアルカリ性過酸化水素 - 処理した小麦むぎ藁で構成された食物中に、単独で又は組合せて供給された4種類のたんぱく源（大豆ミール、カルシウム - リグノサルホネート処理した大豆ミール、血液ミール及び革ミール）の反芻動物微生物発酵及びアミノ酸の流れに対する影響を決定

するため2流動連続培養システムを使用したことが報告されている。

【0008】ヘルミング (Hemling et al) 名義のBiotechnology and Bioengineering, Vol. 33, pp 237-241, "Improving the Nutritive Value of lignocellulosic s : The Synergistic Effects between Alkaline Hydrogen Peroxide and ExtrnsionTreatments"には、反芻動物飼料としてあまり利用されない主な基質は、構造的炭化水素の濃度が高い素材と副産物飼料であることが報告されている。多くの予備処理、例えばアルカリ加熱、蒸気爆発及び機械的及び化学処理の組合せが開発された。例えば小麦藁を25~50%過酸化水素(乾燥物ベース)をpH 11.2~11.8、2~4%のストックコンシスティンシーの処理が報告されている。過酸化水素は余分の水酸化ナトリウムで活性化した時にのみ消化性が改善された。

【0009】フラチョウスキー (Flachowsky et al) 名義のArch. Anim. Neut., Berlin 38(1988) 10, 953-964 "Effect of NaOH and H₂O₂, on the degradability of straw in ruminants" には纖維性農業残滓は低い消化性と制限された吸収率が特徴で有ることを報告している。水酸化ナトリウムは菜種菜の藁(1%NaOH当り3.6百分率ユニット)よりも、大麦藁(1%NaOH当り5.6百分率ユニット)に対する乾燥物質分解性の大きい増加を起こした。過酸化水素は大麦と菜種菜の藁のこぶ胃乾燥分解性に大きな影響を与えないが、菜種菜種子の藁のヘミセルロースの消化率は増加した(6.5, 14.1及び16.9%)。純水(57.4%)に浸した大麦藁を、0.71%及び1.50%のNaOHを含む溶液に浸したものと比較すると、それぞれ80.9及び83.05%の試験管消化率を示した。過酸化水素を単独で、又はNaOH(74.4%)と組合せて使用すると、この藁材料の試験管消化率には殆ど影響がなかった。

【0010】ゴウルド (Gould et al) 名義のBiotechnology and Bioengineering, Vol. 33pp 233-236 "Treatment of Wheat Straw with Alkaline Hydrogen Peroxide in Modified Extruder" は、小麦藁及びとうもろこし等の木纖維性農業副産物をアルカリ性過酸化水素で処理すると、これらの物質内の細胞壁炭化水素の、反芻動物消化管内の消化副纖維素的微細組織に対する感受率を大幅に増加することを示した。羊と家畜に対する飼育研究によればアルカリ性過酸化水素処理は小麦藁の消化性を穀物粒子に匹敵するレベルまで増大することが判明した。現場での高い消化性を達成するのに必要な過酸化水素量は制限押出機内の小麦藁の処理によって約1/10に減少できた。藁及び類似材料の取扱いを良好にするための押出機設計の最適条件化によってアルカリ性過酸化物処理効率をも向上する。

【0011】レディ (D. V. Reddy et al) 名義のBiological Wastes, 28(1988) 133-141, "Effect of Hydrogen 50

Peroxide on the Utilization of Ligno-cellulosic Residues by Rumen Microorganisms" の記載によれば、過酸化水素、アンモニア及び尿素の種々の組合せでからす麦の藁、小麦藁及び砂糖黍絞り滓を21日間処理することが記載されている。

【0012】ゴウルド (Gould et al) 名義の米国特許第4,997,488号明細書には、高剪断力破壊とハイブリッドの反応混合物中のアルカリ処理との相乗的組合せが記載され、この組合せで木材質纖維物質のアルカリ性過酸化物処理が著しく改善される。この生成物は微生物飼料及び食物纖維源又は反芻動物飼料の炭水化物源として有用である。

【0013】ヘルムリング (Helmling) 名義の米国特許第4,965,086号明細書には、栄養価を増進するため木材纖維性基質を処理する方法が記載され、この方法では植物基質が十分量のアルカリ性物質及び過酸化水素、又は十分な時間過酸化水素を発生する化合物で処理し、この反応物を押出して栄養利用率の高い生成物が製造される。驚くべきことには、この改善は、単独に押出し加工しても、また単独にアルカリ性過酸化水素処理を使用しても達成できないものである。

【0014】チュー (Chou et al) 名義の米国特許第4,957,599号明細書には、非木質の木質纖維素性物を非木質化し漂白すると、反芻動物は消化できるが人間では吸収できない生成物を作る方法が記載され、この方法はアルカリ性溶液内で十分な時間、上記の基質を処理し、この湿潤物質を分離し、次にこの湿潤物質を、初期pH 8.5~11.0のアルカリ性過酸化物溶液で十分の時間処理し、これを分離し、生成物を乾燥する過程を含む。

【0015】アンソニー (Anthony) 名義の米国特許第4,515,816号明細書には、木質纖維素を含む物質を、稀薄酸、例えば硫酸で湿潤し、この湿潤物品を常温常圧の弱酸環境下で貯蔵して緩和な加水分解を行い、この酸性物質を乾燥し、この乾燥物質をアンモニアで部分的に中和する方法が記載されている。

【0016】ジャヤワント (Jayawant) 名義の米国特許第4,859,283号明細書には非木質の木質纖維素性物質を非木質化して、反芻動物は消化できるが人間には摂取できない生成物を作る方法が記載されている。この方法は、基質をアルカリ性溶液中で一定時間処理し、過酸化物添加前にマグネシウムイオンを添加し、又はこのアルカリ性スラリーに過酸化物を添加する前に過酸化物にマグネシウムを添加する過程を含んでいる。

【0017】ゴウルド (Gould) 名義の米国特許第4,649,113号明細書には、農業収穫残滓又は他の非木質性の木質纖維素性工場排出基質を、約11.2~11.8の調節pH範囲内で、H₂O₂を使用して処理する方法が記載されている。この処理の生成物は無毒性で、低結晶度とほぼ定量的セルロース消化性が特徴である。これ

らは反芻動物飼料の炭化水素源として有用である。

【0018】レルター (Reltter) 名義の米国特許第4,427,453号明細書には、ペントーサン含有ヘミ纖維素、纖維素及び工場排出生物塊の対応化合物を連続的に加水分解して糖を生成する方法が記載されている。この第一過程として適当な大きさに粉碎した生物塊は、特定の温度と圧力下で稀薄酸の存在下で処理される。この条件下で主としてヘミ纖維素で一部纖維素を含む生物塊は最初の反応でペントースとヘキソースに加水分解される。この反応圧力を急激に低下すると加水分解生成物は生物塊から排出される。

【0019】ハリディ (Halliday) 名義の米国特許第5,026,071号明細書には大麦藁、チモシー及び紫馬肥やし干し草に使用した異なる化学的処理、効果が記載されている。これらの処理は4種の濃度の過酸化水素（3%、5%、7%と9%）を水酸化ナトリウムを添加して、又は添加せずに組合せたもので、これはpHを増加するために添加したものである。この処理の効果は穀末の栄養価を高めるため、こぶ胃の機能に対する効果は確認できた。

【0020】勿論、過酸化水素は紙パルプの漂白と予備処理にはかなりの量で使用された。

【0021】フリツボルド (Fritzvold et al) 名義の米国特許第4,450,044号明細書には紙パルプの漂白に使用する過酸化物が記載されている。

【0022】クルツ (Kurz) 名義の米国特許第2,828,253号明細書には、木材、藁などの纖維質工場物質を消化する方法、特にアルカリ性灰汁及び電気分解で塩素を発生する電池で得られる塩素で纖維性工場物質を消化する連続法が示されている。

【0023】従来技術では公知でないが、纖維質農業廃物及び飼料用穀物の消化性を、ある種の電気分解電池で生成される混合酸化性ガスによる処理で改善する研究も行われた。

【0024】スウィニー (Charles T. Sweeney) 名義の米国特許第5,032,239号及び米国特許第5,118,397号及び米国特許出願第808,223(1991年12月16日出願)号明細書には、纖維性廃物の変換に種々の混合酸化剤ガスの使用が記載され、この方法は反芻動物飼料の製造に遭遇する試薬費の問題及び原材料の問題を解決する目的を有する。この研究は種々の電気分解用電池で製造される種々の混合酸化剤ガスの利用を包含する。

【0025】しかし消化性を目的とする化学的穀物処理法は殆ど現在使用されていない。水分吸収性を増加するために使用される薬剤は長い間使用されてるが、消化性を増加することは殆ど研究されていない。代わって穀物の破碎及び穀物の「蒸気処理」は現代の飼料プログラムを研究する区域では消化性を増加するために使用されている一方法である。

【0026】上記米国特許第5,032,239号(1991年7月16日)明細書には低コストのため「化学的処理粗質物」を商業化する電気分解用電池を使用する「コスト低下」方法が明記されている。綿花廃物生成物が処理され、処理した綿縫機物廃物の消化性は未処理の廃物より50%増加した。

【0027】上記米国特許第5,118,397号(1992年6月2日)明細書では粗質物と穀物を塩素と酸素系の「混合酸化剤」が使用される。種々の生成物、例えば綿縫機廃物、小麦藁及び落下生の殻を処理して非処理材料より増加した消化性が得られた。綿縫機廃物の消化性は未処理の綿縫機廃物の消化性より50%以上増加した。

【0028】もろこし粒子は処理後20%消化性が増加し、又とうもろこしは処理後16%増加した。これらの穀物の消化性の増加は、一部は、比較的非消化性の穀物の纖維質及びたんぱく質部分の変換によるものと思われる。

【0029】前記後者2つの米国特許によれば、電気分解用電池は増加した消化性を目的とする生物塊を処理するコストを低下する。又穀物は米国特許第5,118,397号の明細書に記載された方法で処理すると消化性が増加することが示される。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明の一目的は、収穫残滓と飼料穀物を溶液処理して、反芻動物がより、大幅に食べ易く消化し易い形に変換する新規な家畜飼料物質の消化性改善法を提供することにある。

【0031】本発明の他の一目的は、収穫残滓と穀物粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、高いpHでクローライト、即ち無塩素酸塩(O.C1)の溶液を用いて変換する新規で改良された家畜飼料物質の消化性改善法を提供することにある。

【0032】他の一目的は、収穫残滓と穀物粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、水酸化ナトリウムと共にクローライト、(O.C1)の溶液を用いて変換する新規な家畜飼料物質の消化性改善法を提供することにある。

【0033】他の一目的は、収穫残滓と穀物粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、高いpHで水酸化ナトリウムと共にクローライト(O.C1)の溶液を用いて変換する新規な溶液処理方法を提供することにある。

【0034】他の一目的は、収穫残滓と穀物粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、pH 7.0~10.0で、クローライト(O.C1)の溶液を用いて変換する新規な溶液処理方法を提供することにある。

【0035】他の一目的は、収穫残滓と穀物粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、

pH 7.0～10.0で、水酸化ナトリウムと共にクローライト(OCl)の溶液を用いて変換する溶液処理方法を提供することにある。

【0036】他の一目的は、もろこし粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、リン酸塩緩衝溶液と共にクローライト(OCl)溶液を用いて変換する新規な溶液処理方法を提供することにある。

【0037】他の一目的は、もろこし粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、リン酸塩緩衝溶液と共に水酸化ナトリウムとクローライト(OCl)の溶液を用いて変換する新規な溶液処理方法を提供することにある。

【0038】他の一目的は、もろこし粒子を、反芻動物によって大幅に食べ易く、かつ消化し易い形に、pH 6.5～7.0で、リン酸塩緩衝溶液と共に水酸化ナトリウムとクローライト(OCl)溶液を用いて変換する新規な溶液処理方法を提供することにある。

【0039】他の目的は後述の説明から明らかであろう。

【0040】

【課題を解決するための手段】本発明による家畜飼料物質の消化性改善法は、約0.02～0.03規定の亜塩素酸塩濃度と約8.5以上のpHを有する亜塩素酸塩水溶液を作る過程と、穀物及び纖維性廃物から得られる家畜飼料物質の5～15重量%の亜塩素酸塩水溶液により非常に消化し易い状態に転換するのに充分な時間で家畜飼料物質を処理する過程とを含む。本発明の実施例では、家畜飼料物質はとうもろこし又は纖維性廃物である。家畜飼料物質は室温の亜塩素酸塩水溶液で処理して非常に消化し易い状態に変換される。亜塩素酸塩水溶液には軟水を使用する。リン酸塩の添加で上記溶液が緩衝される。軟水と水酸化ナトリウムとの混合物に塩素ガスを導入して亜塩素酸塩水溶液が得られる。

【0041】また、本発明の実施例による家畜飼料物質の消化性改善方法では、亜塩素酸塩濃度約0.02～0.03規定と約8.5以上のpHを有する亜塩素酸塩水溶液を作成する過程、該溶液を処理直前に中性まで緩衝する過程と、次に反芻動物用もろこし穀物の5～15重量%の上記溶液で、非常に消化し易い状態までもろこし穀物を変換するのに充分な時間処理する過程とを含む。上記溶液のpHは処理直前に6.5～7.2まで緩衝される。

【0042】

【作用】本発明の上記目的は収穫残滓と穀物粒子、例えばとうもろこし及びもろこしを新規な処理方法で家畜飼料の消化性を増加することによって達成され、この方法では穀物は水酸化ナトリウムと共にクローライト(OCl)の溶液で処理され、pHを約6.5～7.0に調節したリン酸塩溶液を除いては、pH 7.0～10.0のリン酸塩緩衝溶液でもろこし粒子を処理する。この処理粒子は

反芻動物に対して良好な飼料となり、消化性は約50%増加し、かつ無毒である。

【0043】

【実施例】粉碎した木質纖維性、農業廃物を反芻動物が食べ易い形に変換する方法 (Charles T. Sweeney 米国特許第5,032,239号明細書と第5,118,397号明細書) では、この廃物、即ち藁、とうもろこしの茎、綿花廃物、とうもろこしの殻、大鋸屑などは、塩素及び種々の酸素含有種を含む混合酸化剤ガスでpHが約1.1～1.2の水溶液をスプレーし、全水分含量20%以下、pH約1.1.4～1.1.7、NaOH含量を廃物の5%以下にする。

【0044】上記の木質纖維性廃物、例えば藁、とうもろこしの茎及び皮、綿花廃物、落花生の殻、大鋸屑は粉碎して貯蔵区域に導入する。前記米国特許明細書に記載された混合酸化剤発生機で酸化剤ガス混合物を発生し、これは吸収器に導入され、ここで水に溶解され、適当なpHに調整され、一般式NaClOの塩の混合物からなり、pH約7.5～12.0で、0.01～7.0%の混合

20 酸化剤溶液を作る。この混合酸化剤ガスは、塩素、塩素の酸化物及び種々の酸素種、例えば酸素、過酸化水素、オゾンなどの混合物である。低い塩濃度溶液を電池の中で電気分解する場合には、生成物は塩素及び種々の酸素含有種を含む混合酸化剤ガスである。

【0045】吸収器から送られた溶液は濃縮水性NaOHと混合され、この混合物は所望のアルカリ度まで水で希釈され粉碎纖維質廃物にスプレーされ、含水量20%以下、pH 11.4～11.7、NaOH含量5%以下の廃物にする。短時間の貯蔵後、この纖維性廃物は食べ易い形に変換される。

【0046】纖維性廃物の処理

上記のように作られた混合酸化物溶液で種々の纖維性廃物を処理する多数の実験が行われた。処理廃物は最初消化性が試験され、次に動物飼料として実際に使用された。これらの試験は主として綿織機屑(CGT)の消化性及び他の飼料の消化性について行われた。

【0047】例1—混合酸化剤溶液処理

綿織機屑

混合酸化剤ガス発生機を作動し、塩素、塩素酸化物及び種々の酸素種、例えば酸素、過酸化水素、オゾンなどの混合物からなる混合酸化剤ガスを作り、これをpH 12.0の水性アルカリに吸収させ、NaClOの形の0.070%の混合酸化剤(700 ppm)、塩を含む溶液を作り、200mlの混合酸化剤溶液を120mlの50%水性NaOHと混合した。十分量の溶液を乾燥した綿織機屑(綿の実、茎など)にスプレーし、pH 12.9(リグニンの放出で急速に低下される)と綿織機屑中35%の含水量とし、1分間で混合した。

【0048】この粉碎屑を短時間反応に任せ、生成物を反芻動物の胃の消化液に接触させ、重量減少によって消

化量を測定した。得られた生成物は約54%の消化性を有していた。未処理の対照物の消化性は約36%であった。しかしこの処理溶液の高アルカリ性は処理装置に過度の腐食を生ずる欠点がある。

【0049】例2-混合酸化剤溶液処理

全粒処理

混合酸化物(MO)溶液で処理することによって穀物粒子の消化しにくい部分を変換する全粒(殻を除去しない穀物)の消化性の改善を評価するため多数の実験を行った。

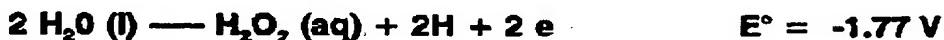
【0050】米国特許第5,032,239号明細書に記載された混合酸化剤ガス発生機を作動して、例1に示す混合酸化剤ガスを発生し、これをpH11.5の水性アルカリに吸収させて混合酸化剤規定度0.0365を有するpH7.7の溶液を作った。

【0051】全粒とうもろこしと全粒もろこしを市販の機械的乱切機にかけ、表面に小さい切目を作り、水で処理して対照として7%の水を吸収させた。全粒とうもろこしと全粒もろこしは上記の溶液で処理して7重量%を吸収させた。

【0052】7%MO溶液を吸収したとうもろこしは12時間の処理後、未処理対照より3.8%増加した消化性を示した。7%MO溶液を吸収した全粒とうもろこしは、16時間の処理後、未処理対照より5.6%増加した消化性を示した。

【0053】これらの全粒穀物の消化性の改善は、比較的消化しにくい穀物の纖維性殻(ふすま)の変換によって得られたものである。

【0054】纖維性廃物の変換に用いられた酸化剤の機*



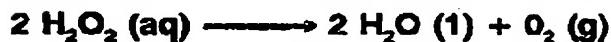
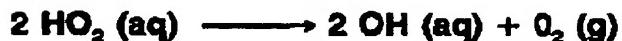
【0059】基礎溶液中の水酸化物イオン(OH)からヒドロ過酸化物への酸化は、中性溶液又は酸性溶液中で水から過酸化水素への酸化に必要な電位よりもはるかに※



【0061】過酸化水素は弱酸で、イオン化すると強い塩基性溶液中でヒドロ過酸化物イオンになる。11.6のpKはpHが11以下の溶液中の主な形態はH₂O₂であることを意味する。pHが12以上では、過酸化物の大部分はイオン形式のHO₂⁻中に見出される。

【0062】

【数3】



*構に対する実験的考察

米国特許出願第808,223号(1991年12月16日に出願)明細書に示されたデータは2種の異なる成分が混合酸化剤溶液中に存在することを示している。しかしKI結晶の添加とチオ硫酸ナトリウムによる滴定(分析過程間の)後、この混合酸化剤の第1成分がpH10~11で終了したことが判明した。これは過酸化物が第1成分であったことを示す。第2成分のpH(溶液を酸性化後)を監視すると、KIによる反応応答はほぼ10 HCl酸のpHであった。次に溶液が非常に反応性の高い塩素酸塩又は過塩素酸塩その他を含むか否かを調査し、この溶液500mlを完全に蒸発し、分析された結晶沈殿物が残った。試験の結果、主成分はHCl又はOClであることが判明した。この2つ区別することは容易ではないが、同時に複数の仮説が試験されている。

【0055】一専門家は少量の過酸化物がpH8.5以上の亜塩素酸塩の存在との共存の可能性を示唆している。しかしHCl成分は、溶液のpHに基づく電気分解過程で現われ始める。この溶液は製造後、時間の経過と共にpH8.3からpH7.4~7.5に低下した。これは溶液中のHClの安定点で過酸化物は殆ど存在しない。

【0056】数種の酸化剤生成物が水溶液の電気分解で生成され、NaClとNaOHを含んでいた。対応する反応と熱力学的データは下記のように要約される。

【0057】過酸化物イオンの過酸化水素又は酸素への酸化

【0058】

【数1】

※ 小さい電位で起こる。

【0060】

【数2】

★ 【0063】H₂OとH₂O₂は共に水溶液中では不安定

40 で、実際には分解して酸素ガスとして発する。好運にもこれらの反応は触媒がないとき、かなり緩慢であるから、過酸化物水溶液は室温では比較的安定している。しかし沸騰水中での過酸化物の酸素への分解は非常に迅速である。

【0064】

【数4】

11



12

$$E^\circ = -0.40 \text{ V}$$



$$E^\circ = -1.23 \text{ V}$$

【0065】水の電気分解はOH又はH₂Oから過酸化物への変換のみならず、酸素への完全酸化を引き起す。この酸化電位は、水が過酸化物より酸素に転換することが実際には容易であることを示す。この理由で過酸化物が所望生成物であってもO₂は必然的に水の電気分解の副産物である。陽極にはある程度のオゾンが発生するがO₂とO₃はガス流中に運び去られる。

【0066】塩化物イオンの塩素及び次亜塩素酸塩への酸化

【0067】

【数5】



*



* 【0068】基礎溶液中で塩化物イオンを塩素に酸化するには過酸化物イオンをヒドロ過酸化物に変換するよりも高い電位が必要である。しかし中性又は酸性溶液中では逆である。ClからCl₂への酸化は全てのpHに対して同じ電位であるが、水-過酸化物酸化はpHの減少と共に高電位に移動する。この理由で、pH 10以下の水の電気分解で得られる過酸化物の収率は非常に小さい。

【0069】

【数6】



【0070】塩素は酸性及び塩基性溶液液中で水と反応する。酸性溶液中では小量の次亜塩素酸(HClO)と塩酸(HCl)が未反応塩素と平衡している。しかし実際には、全塩素は基礎溶液中で消費され、次亜塩素酸塩と塩化物イオンの混合物を発生する。このため、次亜塩



※素酸塩／塩化物混合物が酸性化されると、塩素ガスは溶液ガスは溶液から気泡として発出する。

【0071】

【数7】

【0072】次亜鉛素塩酸イオンは基礎溶液中では比較的強い酸化剤で、ヒドロ過酸化物イオン非酸化力に匹敵するものとランクされている。次亜鉛素酸塩イオンよりはるかに強力な酸化剤である次亜鉛素酸はpK 7.5でClOに変換される。これはHClOはpH 7以下では次亜鉛素酸塩の強力な形であるがClOはpH 8以上で強力になることを意味する。

【0073】

【数8】



【0074】次亜塩素酸塩イオンはこれ自身と反応して塩素酸塩(ClO₂)と塩化物生成物を生じる。この反応は避けることができず、次亜塩素酸塩溶液中にはある程度塩素酸塩が常に存在する。この副反応は中性溶液内では非常に迅速に起こる。ClO₂はClOよりも強力な酸化剤であるが、塩素酸塩は一般に中性又は塩基性溶液中では還元剤と非常に緩慢に反応し、酸化剤としては殆ど

無効である。

【0075】予備消化

消化性を増加するための生物塊物質の処理は、前記の「従来の技術」の説明に記載したように現代の研究者によつても完全には理解されていない。多くの研究者は特定物質内の強力なリブニング結合を「破壊」するために上記の処理には高いpHの溶液と酸添加物が必要であると信じている。

40 【0076】前記の用語「非木質化」自体は前記のように不正確かもしれない。用語「予備消化」は、ある種の化学的及び分子的結合を機械しつつ消化液が容易に流出し、物質の消化性が増加するように物質に「スイスチーズ」効果を生じることを意味するものとして適当であるかもしれない。物質の軟化はある程度かかる分子的結合を破壊によって発生するであろう。

【0077】今日までの仮説は、水酸化ナトリウムは生物塊物を膨潤し、この物質が化学的方法による処理を受け、酸は何らかの未知の方法で生物塊の水酸化物(OH)成分を攻撃するものである。

【0078】前記米国特許は電気分解電池と非常に安価なガス水分生成物を使用して、「化学的に処理した」生物塊の研究分野に対する新しい入口を開拓するものである。

【0079】前記のように、元来、電気分解電池のガス状発生物は電池の陽極(+)チャンバから吸引除去され、4%水酸化ナトリウムの循環水溶液に混合される。この機の能には標準ポンプとベンチュリを使用した。上記の物質、即ち綿縫機くず廃物は特定の濃度の溶液で処理され、未処理の綿縫機くず廃物に比較して消化性は50%以上増加した。とうもろこしともろこしの粒子をこ*

試験管試験 (テキサス工業大学)

	<u>綿縫機屑</u>	<u>とうもろこし</u>	<u>もろこし</u>
びん詰め塩素	54.2%増加	20%	5.7%
pH 9.0 ~ 10.0			

もろこし粒子の低性能は完全には理解できないが、この仮説は使用すべき一成分が塩素又は亜塩素酸塩(OCl)成分である。

【0083】pH 9以上では、クローライトは非常に安定で溶液中に亜塩素酸ナトリウム(NaClO)として存在する。生成塊ととうもろこしに応用した場合には、水素(H)は物質から取りだされ、亜塩素酸ナトリウムを次亜塩素酸(HOCl)と水酸化ナトリウム(NaOH)又は塩化ナトリウム(NaCl)に分解する。この両ナトリウム成分はあまり効果はなく、水酸化ナトリウム(NaOH)成分プラス次亜塩素酸は水酸化ナトリウム(NaOH)及び過酸化水素(H₂O₂)を使用する生物塊試験※

試験管試験拡張

	<u>添加緩衝剤</u>	<u>とうもろこし</u>	<u>もろこし</u>
びん詰め塩素			
pH 9.0 pH 7.0	なし 増加	16 ~ 18% 増加	

pHの変化はもろこしには有利でとうもろこしには不利であった。塩素は水と下記のように反応する：



【0087】3つの形式の物質について処理した。

- a. 生物塊(綿縫機くず)
及び
- 。 とうもろこし
- b. もろこし粒子

☆ ☆ 【0088】

貯蔵と輸送及び分解を防ぐためクローライトを安定化するには高いpHが必要であった

低いpHレベルと反応性の強い次亜塩素酸(HOCl)が必要であるが貯蔵と輸送は考慮する必要がない。

【0089】塩素を水酸化ナトリウム(NaOH)の高pH溶液に混合すると、次式の反応が起こる：

- ◆ 【0090】
- ◆ 【数10】



【0091】酸性水溶液中の塩素吸収効果ははるかに低い。

* 【0092】
* 【数11】



【0093】事実上、次亜塩素酸塩溶液のpHを一定時間かけて7以下に低めると、酸化力は放出塩素ガスの形で失われる。塩素の喪失は次のように起こる：最初は次亜塩素酸塩イオンがpH 7.5以下で次亜塩素酸に変換される：

【0094】

【数12】

※ 【0095】第2番目に、次亜塩素酸が溶液中の塩酸と結合して塩素ガスを生成する。

【0096】
【数13】

※



【0097】綿織機くず又は穀物をOC1で処理する場合は、水素イオン濃度をpH 8.5～9.0に調整しなければならない。HOCl処理の場合はpHは6.5～7.0と低くすることが必要である。処理直前に水素イオン濃度を緩衝剤でpH 9から7まで低下すると、塩素の喪失の大部分を回避できる。

【0098】図1に示すように、軟水装置20を経て入力水15から送られる「軟化」水10の循環部には、管路30にベンチュリ又は吸引装置25が設けられる。軟化水は流入水の汚染を防止する。ポンプ40は循環に使用される。ポンプ10は8.0以上のpHを有する溶液に対して良好な化学的抵抗性を有する化学的性能ポンプでなければならない。

【0099】ベンチュリ25の入口には塩素(Cl₂)又は過酸化塩素(ClO₂)の発生装置(図面省略)の塩素ガス源(びん)45が接続され、これには必要な調節弁50と安全装置が設けられる。ポンプ40の出口60は生物塊粒子75に対するスプレーとして使用される。

【0100】3040リットル(800ガロン)混合物の例3

最終生成物の標準輸送強度は0.14～0.15規定である。最終生成物の209リットル(55ガロン)ドラム缶は適当な濃度にするため現場で希釈される。

【0101】循環用ポンプ40を運転し、溶液10を循環させ、ベンチュリ25を作動させ添加物をよく混合さ

★40
100Kg (200ポンド)

8.3重量

水3.8リットル(1ガロン)当たり

91.2リットル(24ガロン)添加した溶液の規定度は溶液をスプレーした時0.020～0.03規定度である。

【0108】0.02～0.03規定度の水分添加



※ 【0095】第2番目に、次亜塩素酸が溶液中の塩酸と結合して塩素ガスを生成する。

【0096】
【数13】

※

★せる。

【0102】50%水酸化ナトリウム(NaOH)22.1リットルを循環溶液10に添加し、混合に任せる。この溶液のpHは13.0以上となろう。

20 【0103】塩素ガス源45をゆっくり開き、10psiの低圧入力に混合させる。塩素ガス入力が水酸化ナトリウムと水溶液10に混合すると、pHは低下して好適な9.0～9.5に達する。

【0104】好適なpH 9.0は、クローライト、即ち亜塩素酸塩OC1が非常に安定し、最終使用者に生成物を輸送するのに重要であるからこのpH値は重大である。

【0105】上記の溶液が0.14規定に達すると、塩素のガス状成分1.5キログラム(33.4ポンド)が使用される。この溶液の濃度を決定する標準滴定法は容易に使用できる。これで安定した亜塩素酸塩(OC1)溶液が使用でき粗質物と穀物粒子に対する試験が下記のように行われる：

例3.1-粗質物

総合消化率を高めるため約10重量%水分を添加した希釈溶液を粗質物に添加する。

【0106】綿織機くず(2000ポンド:1000Kg)1トンは希釈溶液100Kg(200ポンド)が必要である。

【0107】

1トン当たり9.5リットル(24ガロン)

添加水分

☆2リットル(24ガロン)に必要な酸化力を有する全ボンド

【0109】

【数14】

17

18

$$\frac{91.2 \ell (24 \text{ gal}) \times 710 (.02 \text{ N}) \times 8.3}{1,000,000}$$

$$= 63.56 \text{ g} (.14 \text{ lb})$$

【0110】もしドラム溶液の濃度が0.14N（規定度）であれば下記の計算は2ガロンが必要なことを示す。

* 【0111】

【数15】

*

$$\frac{7.6 \ell (2 \text{ gal}) \times 5000 (.14 \text{ N}) \times 8.3}{1,000,000}$$

$$= 9.916 \text{ g}/\ell (.083 \text{ lb/gal})$$

【0112】約7.6リットル（2ガロン）の濃縮物プラス83.6リットル（22ガロン）の現場水が使用される。最終生成物は粗質物をよく混合される。この方法と溶液の強度は次の実験によって異なり粗質物によって変わる。この結果を上記の試験管試験に示す。

【0113】上記の添加溶液の機能は亜塩素酸ナトリウム（NaOC1）のためOC1が生物塊基質に反応し、水素（H）を得て次亜塩素酸（HOCl）に転換し、ナトリウム（Na）は水酸化物（OH）と結合して水酸化ナトリウム（NaOH）と次亜塩素酸を残し基質物質と反応するものと思われる。亜塩素酸塩（OC1）が獲得した元の水素（H）は分子の有機連鎖の減成の連鎖反応と※

$$\frac{63.56 \text{ kg} (140 \text{ lb})}{3.79 \text{ kg}/\text{重量} (8.3 \text{ lb/wt}), \text{ 水}} = 63.84 \ell (16.8 \text{ gal})$$

【0118】64リットル（16.8ガロン）の規定度は使用した溶液の約0.02規定とすべきである。★ 【0119】★ 【数17】

$$\frac{63.84 \ell (16.8 \text{ gal}) \times 710 (.02 \text{ N}) \times 8.3}{1,000,000}$$

$$= 454 \text{ g} (1 \text{ lb}) \text{ 必要}$$

【0120】0.14規定の溶液3.8リットル（1ガロン）は0.038Kg（0.083ポンド）の酸化力を与えよう。☆ 【0121】従って40.【0122】☆ 【数18】

$$\frac{45.4 \text{ g} (.10 \text{ lb}) \text{ の必要酸化剤}}{37.682 \text{ g} (.083 \text{ lb}) \text{ 溶液} 3.8 \ell (1 \text{ gal}) \text{ 当り}}$$

$$= 4.56 \ell (1.2 \text{ gal}) \text{ 必要溶液}$$

【0123】溶液4.6リットル（1.2ガロン）を59リットル（15.6ガロン）の現場水と混合した。この

溶液の試験結果を前記の試験管試験に示す。

50 【0124】もろこし

もろこし粒子は亜塩素酸塩(OC1)添加物が次亜塩素酸に変換された時のみ反応するものと思われる。これは溶液をスプレー直前にpH約7.0に低下することによって達成される。

【0125】pH9.0の塩素酸ナトリウム溶液をpH7.0まで低下すると亜塩素酸塩OC1は次亜塩素酸(HOCl)に転換し、ナトリウムは水酸化ナトリウムに転換するものと思われる。この過程を水酸化ナトリウムと過酸化水素を使用する前記の研究を良く説明するものと思われる。

【0126】例3.3—もろこし

もろこしに添加された水分百分率は上記のとうもろこしと同じで、全原理は一つの例外を除いて同一である。

【0127】もろこしにスプレーする直前に緩衝剤溶液8.0を管路9.0を通してポンプ8.5で注入し管路6.0の流体に混合する。溶液の水素イオン濃度をpH6.7-7.0に低下するこの混合で必要な濃度規定が利用される。上記の緩衝剤は化学装置用圧力ポンプ9.5で加えられ、溶液に流入したガロンに応じて所定の比率で加えられる。好適な緩衝剤はリン酸塩である。希釀した塩酸も緩衝剤源として使用できる。しかし種々の緩衝剤をこの目的に使用できよう。

【0128】緩衝剤は、リン酸二水素ナトリウム一水和物($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)58.3gをリン酸水素ナトリウム(Na_2HPO_4)69.69gと3.8リットル(1ガロン)の水中で混合して作られる。この緩衝剤の一定量【例えば3.8リットル(1ガロン)を9倍量の34.2リットル亜塩素酸塩溶液(9ガロン)】と混合する*

*と、この混合物のpHは、酸化剤溶液の強さによって変わると、6.8~7.2に変化する。この緩衝混合物は直ちに使用して塩素ガスと酸化力の喪失を避けることができる。

【0129】安定した亜塩素酸塩(OC1)をpH9.0に保持する方法は上記の原理によって良好に機能する。塩素ガス(Cl₂)と二酸化塩素(ClO₂)はこの種の生成物の2例に過ぎない。

【0130】上記の溶液の製造と成功のキーは、製造で可能な限り亜塩素酸塩を純粋な状態で使用することである。普通の漂白では少なくとも次亜塩素酸塩、次亜塩素酸で極度に汚染される。好適には、いかなる場合でも飼料物質は溶液を5~15重量%吸収するまで処理される。

【0131】上記の諸例から本発明の方法は飼料粒子の処理のみには限定されないと結論される。

【0132】

【発明の効果】本発明は農業用作物の残滓や飼料細粒体の反芻動物による消化率を改善するため亜塩素酸塩水溶液をスプレーする簡単な方法が得られる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】亜塩素酸塩製造法の略示図

【符号の説明】

10...軟化した水とNaOH添加、15...入力水、20...軟水装置、25...ベンチュリ、40...ポンプ、45...塩素びん、80...緩衝剤溶液

【図1】

